

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/070579 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/40,
18/62, 18/76

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02132

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Februar 2002 (28.02.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 10 553.3 5. März 2001 (05.03.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstrasse 58, 67251 Freinsheim (DE). BINDER, Horst [DE/DE]; Schwimmbadstrasse 24, 68623 Lampertheim (DE). LUTTER, Heinz-Dieter [DE/DE]; Bohlenweg 21, 49356 Diepholz (DE). KÜBLER, Michael [DE/DE]; Kirchstrasse 17, 69207 Sandhausen (DE). HOOLT, Pamela [DE/DE]; Grosse Strasse 157, 49459 Lembruch (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING FLEXIBLE POLYURETHANE FOAMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHAN-WEICHSCHAUMSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing flexible polyurethane foams that have a density of not more than 100 g/l, by reacting: a) polyisocyanates with b) compounds with at least two hydrogen atoms that are reactive with isocyanate groups. The inventive method is characterized in that the polyisocyanates (a) are aromatic di- or polysiocyanates and the compounds with at least two hydrogen atoms (b) that are reactive with isocyanate groups contain at least one acrylate polyol.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen mit einer Dichte von unter 100 g/l, durch Umsetzung von: a) Polyisocyanaten mit b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanate (a) aromatische Di- oder Polyisocyanate sind und die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen (b) mindestens ein Acrylatpolyol enthalten.

WO 02/070579 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen.

10

Polyurethan-Schaumstoffe sind seit langem bekannt und vielfach in der Literatur beschrieben. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von Isocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen. Als Isocyanate werden zumeist aromatische Di- und Polyisocyanate verwendet, wobei Isomere des Toluylendiisocyanats (TDI), Isomere des Diphenylmethandiisocyanats (MDI) sowie Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und Polymethylen-polyphenylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) die größte technische Bedeutung haben.

20

Bei niederdrichten Polyurethan-Weichschaumstoffen, insbesondere solchen mit einer Dichte von unter 100 g/l, vorzugsweise unter 80 g/l, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 25 und 80 g/l, ist es oft schwierig, die Härte des Schaumes in ein vom Markt gewünschtes Niveau zu bringen. Man behilft sich zur Zeit damit, daß man der Polyolkomponente polymermodifizierte Polyole zusetzt. Derartige Füllstoff enthaltende Polyole (Filler-Polyole) können beispielsweise durch in-situ Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise Styrol und/oder Acrylnitril, in

30

Polyetheralkoholen hergestellt werden (Graft-Polyole). Zu den polymermodifizierten Polyetheralkoholen gehören auch Polyharnstoffdispersionen enthaltende Polyetheralkohole (PHD-Polyole), die vorzugsweise durch Umsetzung von Aminen mit Isocyanaten in Polyolen hergestellt werden. Weiterhin sind die feststoffhaltigen

35

Polyole auf Basis von Polyisocyanat-Polyaddition mit Alkanolaminen, sogenannte PIPA-Polyole, zu nennen. Eine Übersicht zu den füllstoffhaltigen Polyolen gibt das Kapitel "Rohstoffe" im Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane, herausgegeben von Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag, München, 3. Auflage 1993, sowie die

40

DE 195 08 079 und die DE 197 25 020.

Diese Feststoff- bzw. Füllstoff-haltigen Polyole haben jedoch wesentliche Nachteile. Zum einen verursachen die Feststoffpartikel Probleme, da sie entweder bei Lagerung sedimentieren

45

oder Filter der Polyolförderpumpen während der Produktion der

PU-Schäume verstopfen, zum anderen sind die Polyole wenig reaktiv und erfordern spezielle Katalysatoren bei der Schaumherstellung.

US-A-3,284,415 beschreibt die Herstellung von Polyurethanen, insbesondere zelligen und geschäumten Polyurethanen, durch Umsetzung von Diisocyanaten oder Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, wobei als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen Copolymere aus Ethylen und 4 bis 10 35 Gew.% Alkylacrylaten und / oder Hydroxyalkylacrylaten verwendet werden. Diese Ethylen-Acrylat-Copolymere werden als alleinige Polyolkomponente verwendet. Als Diisocyanate werden insbesondere aromatische Di- und Polyisocyanate, wie Toluylendiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat oder Diphenyl-15 methandiisocyanat-Oligomere eingesetzt. Durch die Verwendung der Polyethylenacrylate wurden die mechanischen Eigenschaften der Polyurethane, insbesondere die Elastizität und die Schlagfestigkeit bei tiefen Temperaturen, sowie die Wasserbeständigkeit der Polyurethane verbessert.

20 In DE-C-22 45 710 werden bei Raumtemperatur flüssige, ethylenisch ungesättigte Vinylchlorid-Copolymerisate beschrieben, die als Flammenschutzmittel in Polyurethan-Hartschäumen eingesetzt werden können. Es wird jedoch kein Einfluß der Copolymerisate auf die 25 mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffe erwähnt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Polyurethan-Schaumstoffe mit einer Dichte von unter 100 g/l bereitzustellen, die gute mechanische Eigenschaften, insbesondere Härte, Dehnung und 30 Zugfestigkeit, aufweisen sollen, und die unter Verwendung von in der Polyurethanchemie üblichen Ausgangsstoffen hergestellt werden können, wobei auf den Einsatz von füllstoffhaltigen Polyolen verzichtet werden kann.

35 Die Aufgabe konnte erfindungsgemäß gelöst werden durch Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen durch Umsetzung von Di- und/oder Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen, wobei die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen 40 mindestens ein Polyacrylatpolyol enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen durch Umsetzung von

45 a) Polyisocyanaten mit

3

- b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanate a) aromatische Di- und/oder Polyisocyanate sind und die Verbindungen mit mindestens
5 zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens ein Acrylatpolyol enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Polyurethanschaumstoffe, herstellbar durch Umsetzung von

10

- a) Polyisocyanaten mit

- b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen,

15

dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanate a) aromatische Di- und/oder Polyisocyanate sind und die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens ein Acrylatpolyol enthalten.

20

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Polyolmischungen, enthaltend mindestens ein Acrylatpolyol und mindestens einen weiteren Alkohol, vorzugsweise einen mindestens difunktionellen Polyetheralkohol oder einen Polyesteralkohol.

25

Als Acrylatpolyole werden vorzugsweise niedermolekulare Acrylatpolyole eingesetzt, das heißt solche, deren zahlenmittleres Molekulargewicht maximal 12000 g/mol, vorzugsweise maximal 8000 g/mol, besonders bevorzugt maximal 6000 g/mol und minimal
30 400 g/mol beträgt. Im folgenden werden die Bezeichnungen "Acrylatpolyole" und "Polyacrylatpolyole" synonym verwendet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyole werden durch Polymerisation von hydroxyfunktionalisierten (Meth)acrylaten, bevorzugt durch Copolymerisation von hydroxyfunktionalisierten (Meth)acrylaten mit nicht hydroxyfunktionalisierten (Meth)acrylaten hergestellt. Weiterhin können sie auch durch Copolymerisation der genannten Acrylat-Monomeren mit anderen aliphatischen oder aromatischen, ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie zum Beispiel
40 Ethen, Propen, Buten, Isobuten, Diisobuten, Acrylnitril, Acrylamid, Acrolein, Styrol, Methylstyrol, Divinylbenzol, Maleinsäureanhydrid, Vinylester von Carbonsäuren oder ungesättigten Carbon-

45

säuren, wie zum Beispiel Maleinsäure, Fumarsäure oder Crotonsäure oder deren Derivaten, hergestellt werden.

Derartige Copolymerisationen können in kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen Reaktoren, beispielsweise Kesseln, Ringspaltreaktoren, Taylorreaktoren, Extrudern oder Rohrreaktoren, durchgeführt werden.

Bevorzugt werden Reaktionsbedingungen gewählt, die zu Polymeren mit geringen Verunreinigungen führen. So wird bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyole vorzugsweise ohne die Verwendung von Polymerisationsreglern gearbeitet.

Vorzugsweise wird bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyole bei Temperaturen oberhalb 160°C in Abwesenheit von Polymerisationsreglern und mit möglichst geringen Initiatorkonzentrationen polymerisiert. Die Prozessführung wird vorzugsweise so gewählt, dass am Ende der Umsetzung Acrylatpolyole mit mittleren Molmassen (M_n) von maximal etwa 12000 g/mol vorliegen.

Bevorzugt geeignet sind Homopolymerisate aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten oder Copolymerisate aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit nicht hydroxyfunktionellen (meth)acrylischen Monomeren. Insbesondere werden bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyole halogenfreie Monomere eingesetzt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyole werden insbesondere hergestellt durch Polymerisation von C1-bis C8-Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, wie z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat.

Als acrylische Monomere ohne OH-Gruppen, die gegebenenfalls als Comonomere eingesetzt werden können, kommen insbesondere aliphatische, olefinische Doppelbindungen enthaltende Monomere unterschiedlichster chemischer Struktur in Betracht, wie beispielsweise Alkene mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethen, Propen, Buten, Isobuten, oder Acrylnitril, Acrylamid, Acrolein, Maleinsäureanhydrid, Vinylester von Carbonsäuren oder ungesättigten Carbonsäuren, wie zum Beispiel Maleinsäure, Fumarsäure oder Crotonsäure oder deren Derivate, und besonders bevorzugt Alkyl(meth)acrylate mit C1 bis C10 Alkylgruppen, beispielsweise n-Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Methyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat und/oder Hexandioldi(meth)-

acrylat. Die genannten Monomere können einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyole werden vorzugsweise durch Copolymerisation von C1-bis C8-Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit den oben beschriebenen nicht OH-funktionellen (meth)acrylischen Monomeren hergestellt, wobei die Kombination unterschiedlicher Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit den nichtfunktionellen (Meth)acrylaten beliebig möglich ist. Vorzugsweise werden die OH-Gruppen enthaltenden Monomere in Konzentrationen von 5 bis 95 mol%, besonders bevorzugt von 10 bis 80 mol% eingesetzt.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung werden die Acrylatpolyole durch Copolymerisation von C1-bis C8-Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Alkyl(meth)acrylaten mit C1-bis C10 Alkylgruppen hergestellt.

Die zahlenmittleren Molmassen (M_n) der erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyole liegen besonders bevorzugt bei maximal 6000 g/mol, die mittleren OH-Funktionalitäten zwischen 2 und 20 und die OH-Zahlen zwischen 100 und 500 mg KOH/g. Bei höheren Molekulargewichten und höheren Funktionalitäten sind die Acrylatpolyole zu hochviskos oder fest und lassen sich daher nur schwer in Polyurethansystemen verarbeiten. Außerdem haben die so hergestellten Polyurethane auf Grund der sehr hohen Vernetzung unzureichende mechanische Eigenschaften.

Die Polyacrylataalkohole werden vorzugsweise in einer Menge von 0.1 - 50, vorzugsweise 0.5 - 40 und besonders bevorzugt von 1 - 30 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) zugesetzt. Oberhalb dieser Grenzen steigt der Grad der Vernetzung drastisch an und die Weichschäume verlieren ihre typischen elastischen Eigenschaften.

Als Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen b), die zusammen mit den erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyolen eingesetzt werden können, kommen insbesondere Polyesteralkohole und vorzugsweise Polyetheralkohole mit einer mittleren Funktionalität von 2 bis 8, insbesondere von 2 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4 und einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 10000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 8000 g/mol, in Betracht.

Die Polyetheralkohole können nach bekannten Verfahren, zumeist durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen, oder durch Kondensation von Tetrahydrofuran, hergestellt

werden. Als H-funktionelle Startsubstanzen kommen insbesondere mehrfunktionelle Alkohole und/oder Amine zum Einsatz. Bevorzugt eingesetzt werden Wasser, zweiwertige Alkohole, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, oder Butandiole, dreiwertige Alkohole, beispielsweise Glycerin oder Trimethylolpropan, sowie höherwertige Alkohole, wie Pentaerythrit, Zuckeralkohole, beispielsweise Sucrose, Glucose oder Sorbit. Bevorzugt eingesetzte Amine sind aliphatische Amine mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin, Propylendiamin, sowie Aminoalkohole, wie Ethanolamin oder Diethanolamin. Als Alkylenoxide werden vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid eingesetzt, wobei bei Polyetheralkoholen, die für die Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen verwendet werden, häufig am Kettenende ein Ethylenoxidblock angelagert wird. Als Katalysatoren bei der Anlagerung der Alkylenoxide kommen insbesondere basische Verbindungen zum Einsatz, wobei hier das Kaliumhydroxid die größte technische Bedeutung hat. Wenn der Gehalt an ungesättigten Bestandteilen in den Polyetheralkoholen gering sein soll, können als Katalysatoren auch Multimetallcyanidverbindungen, sogenannte DMC-Katalysatoren, eingesetzt werden.

Zur Herstellung von Weichschäumen und Integralschäumen werden insbesondere zwei- und/oder dreifunktionelle Polyetheralkohole eingesetzt.

Bevorzugt werden zur Herstellung von Weichschaumstoffen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zwei- und/oder dreifunktionelle Polyetheralkohole eingesetzt, die primäre Hydroxylgruppen aufweisen, insbesondere solche mit einem Ethylenoxidblock am Kettenende oder solche, die nur auf Ethylenoxid basieren.

Zu den Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen gehören auch die Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel, die gegebenenfalls mitverwendet werden können. Als Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel werden vorzugsweise 2- und 3-funktionelle Alkohole mit Molekulargewichten unter 400 g/mol, insbesondere im Bereich von 60 bis 150 g/mol, verwendet. Beispiele sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Butandiol-1,4, Glycerin oder Trimethylolpropan. Als Vernetzungsmittel können auch Diamine eingesetzt werden. Falls Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel eingesetzt werden, beträgt deren Menge vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen.

Als Polyisocyanate können die üblichen und bekannten aromatischen Di- und Polyisocyanate eingesetzt werden. Beispiele für aromatische Di- oder Polyisocyanate sind 2,4-Toluylendiisocyanat

(2,4-TDI), 2,6-Toluylendiisocyanat (2,6-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI), Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Kondensation von Anilin und Formaldehyd und anschliessende Phos-
5 genierung hergestellt werden (Polymer-MDI), p-Phenylendiisocyanat, Tolidindiisocyanat, Xylylendiisocyanat oder 1,5-Naphthylen-diisocyanat (NDI).

Vorzugsweise werden gemeinsam mit oder an Stelle dieser monomeren
10 Isocyanate oder deren Gemischen daraus hergestellte Oligo- oder Polyisocyanate, sogenannte Prepolymere, insbesondere auf Basis von TDI und MDI, eingesetzt. Diese Oligo- oder Polyisocyanate lassen sich aus den genannten Di- oder Polyisocyanaten oder deren Mischungen durch Verknüpfung mittels Urethan-, Allophanat-, Harn-
15 stoff-, Biuret-, Uretidion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Oxadiazintrion- oder Iminooxadiazindion-Strukturen herstellen. Vorzugsweise werden hier Urethan-, Allophanat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Biuret- oder Isocyanuratgruppen aufweisende Polymere aus TDI oder MDI verwendet.

20 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können weitere Einsatzstoffe, insbesondere Katalysatoren, Treibmittel sowie Hilfs- und/oder Zusatzstoffe mitverwendet werden, zu denen im einzelnen folgendes zu sagen ist:

25 Als Katalysatoren für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Schaumstoffe werden die üblichen und bekannten Polyurethanbildungskatalysatoren eingesetzt, beispielsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinndiacetat, Zinndioctoat, Dibutylzinn-
30 dilaurat, und/oder stark basische Amine wie Diazabicyclooctan, Diazabicyclononan, Diazabicycloundecan, Triethylamin, Penta-methyldiethylentriamin, Tetramethyldiaminoethylether, Imidazole oder vorzugsweise Triethylendiamin oder Bis(N,N-Dimethylamino-ethyl)ether. Die Katalysatoren werden vorzugsweise in einer Menge
35 von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Als Treibmittel zur Herstellung der Polyurethan-Schaumstoffe wird bevorzugt Wasser eingesetzt, das mit den Isocyanatgruppen unter
40 Freisetzung von Kohlendioxid reagiert. Gemeinsam mit oder an Stelle von Wasser können auch physikalisch wirkende Treibmittel, beispielsweise Kohlendioxid, Kohlenwasserstoffe, wie n-, iso- oder Cyclopentan, Cyclohexan oder halogenierte Kohlenwasser-
stoffe, wie Tetrafluorethan, Pentafluorpropan, Heptafluorpropan,
45 Pentafluorbutan, Hexafluorbutan oder Dichlormonofluorethan, eingesetzt werden. Die Menge des physikalischen Treibmittels liegt dabei vorzugsweise im Bereich zwischen 1 bis 15 Gew.-%, ins-

besondere 1 bis 10 Gew.-%, die Menge an Wasser vorzugsweise im Bereich zwischen 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe werden beispielsweise ober-
5 flächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, äußere und innere Trennmittel, Füllstoffe, Flammschutzmittel, Pigmente, Hydrolyseschutzmittel sowie fungistatisch und bakterio-
statisch wirkende Substanzen eingesetzt.

10 Bei der technischen Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen ist es üblich, die Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen b) und die weiteren Einsatzstoffe sowie Hilfs- und/oder Zusatzstoffe vor der Umsetzung zu einer sogenannten Polyolkomponente zu vereinigen.

15

Weitere Angaben über die verwendeten Ausgangsstoffe finden sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane, herausgegeben von Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag, München, 3. Auflage 1993.

20

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden die organischen Polyisocyanate a) mit den Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen b) sowie die genannten Treibmittel, Katalysatoren und Hilfs- und/oder Zusatzstoffe (Polyol-
25 komponente) zur Reaktion gebracht, wobei die erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyole vorzugsweise der Polyolkomponente zugesetzt werden.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden

30 Isocyanat- und Polyolkomponente in einer solchen Menge zusammengebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von Isocyanatgruppen zur Summe der aktiven Wasserstoffatome 0,6 : 1 bis 1 : 1,4, vorzugsweise 0,7 : 1 bis 1 : 1,2 beträgt.

35 Die Herstellung der Polyurethan-Schaumstoffe erfolgt vorzugsweise nach dem one-shot-Verfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdrucktechnik. Die Schaumstoffe können in offenen oder geschlossenen metallischen Formwerkzeugen oder durch das kontinuierliche Auftragen des Reaktionsgemisches auf Bandstraßen
40 zur Erzeugung von Schaumblöcken hergestellt werden.

Besonders vorteilhaft ist es, nach dem sogenannten Zweikomponentenverfahren zu arbeiten, bei dem, wie oben ausgeführt, eine Polyol- und eine Isocyanatkomponente hergestellt und verschäumt

45 werden. Die Komponenten werden vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich zwischen 15 bis 120°C, vorzugsweise 20 bis 80°C vermischt und in das Formwerkzeug beziehungsweise auf die Bandstraße

gebracht. Die Temperatur im Formwerkzeug liegt zumeist im Bereich zwischen 15 und 120°C, vorzugsweise zwischen 30 und 80°C. Werden Acrylatpolyole mit einer Viskosität oberhalb 10000 mPas, gemessen bei 23°C, eingesetzt, ist es vorteilhaft, das Acrylat mit einer
 5 niederviskoseren OH-Komponente der Polyolmischung bei etwa 50°C vorzuverdünnen und erst dann der Polyolmischung zuzusetzen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Acrylatpolyole erlauben die Herstellung von elastischen und viskoelastischen Weichschaumstoffen
 10 mit Raumgewichten unter 100 g/l und hervorragenden mechanischen Eigenschaften, z.B. einer sehr guten Dehnung, Zugfestigkeit und Härte ohne auf den Einsatz von Filler-Polyolen, die die oben genannten Nachteile besitzen, angewiesen zu sein.

15 Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

In Tabelle 1 sind Beispiele für Polyacrylatpolyole dargestellt, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schaumstoffe eingesetzt
 20 werden können.

Tabelle 1: Beispiele für Polyacrylatpolyole

25	Polyacrylat Nr.	Zusammensetzung Monomere (Mol-%)	Zahlenmittlere Molmasse (g/mol)	Polydispersität (M_w/M_n)	OH-Zahl (mg KOH/g)
	1	HEMA / BA 75 : 25	1719	1,63	299
30	2	HEA / BA 25 : 75	1889	4,79	121
	3	HEA / BA 50 : 50	1751	2,15	241
	4	HEA / BA 50 : 50	2160	2,22	241
35	5	HEA / BA / HDDA 50 : 47 : 3	1476	4,46	241
	6	HEA / EHA / HDDA 50 : 47 : 3	1289	2,52	241

HEMA: 2-Hydroxyethylmethacrylat

40 BA: n-Butylacrylat

HEA: 2-Hydroxyethylacrylat

HDDA: Hexandioldiacrylat

EHA: 2-Ethylhexylacrylat

45 Aus den in den Tabellen 2 und 3 in Gewichtsteilen angegebenen Verbindungen wurden zunächst die Polyolkomponenten hergestellt. Diese Polyolkomponenten und die ebenfalls in den Tabellen 2 und 3

in Gewichtsteilen angegebenen Mengen der Isocyanatkomponente wurden zusammengegeben, mit einem Rührer homogenisiert und in eine auf 60 °C erwärmte, nach oben offene Form mit den Abmessungen 40 x 40 x 40 cm gegeben. Die entstandenen Schaumstoffe wurden bei 5 Raumtemperatur (23°C) über 24 h ausgehärtet und anschliessend vermessen.

Tabelle 2: Beispiele für den Einsatz von Acrylatpolyolen in hochelastischen MDI-Schaumstoff-Formulierungen

10

Beispiel	1 (Ver- gleich)	2	3	4	5	6	7
Polyol-Komponente							
15 Lupranol® 2091	96	96	96	96	96	96	96
Lupranol® 2047	4	4	4	4	4	4	4
Polyacrylat Nr. 2 (Tab. 1)		5	10	15			
Polyacrylat Nr. 4 (Tab. 1)					5	10	15
Texacat ZF 24	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Diethanolamin 100 %	0,24	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
20 DBTL	0,08	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
		8	8	8	8	8	8
Tegostab® B 8728	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Wasser	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
Isocyanat-Komponente							
25 Lupranat® VP 9288	54,2	55,8	57,5	59,1	57,5	60,8	64,1
Index	97	97	97	97	97	97	97
Dichte (kg/m ³) nach DIN EN ISO 845	49,4	52,5	55,4	57,5	53,1	56,2	64,8
30 Zugfestigkeit (kPa) (nach DIN 53571)	57	69	74	81	72	86	101
Dehnung (%) (nach DIN 53571)	98	98	98	99	86	91	81
35 Stauchhärte (kPa) bei 40% (nach DIN EN ISO 3386)	3,7	4,4	4,7	5,4	5,2	6,6	9,5

Im Vergleich zu dem Standard-System (Beispiel 1) verbessert die Zugabe von Acrylatpolyolen deutlich die Zugfestigkeit und die Stauchhärte der Schaumstoffe.

40

45

Tabelle 3: Beispiele für den Einsatz von Acrylatpolyolen in TDI-Schaumstoff-Formulierungen

5	Beispiel	8 (Ver- gleich)	9	10	11	12	13	14	15	16
	Polyol-Kompo- nente									
	Lupranol® 4700	25								
10	Lupranol® 2080	75	100	100	100	100	100	100	90	100
	Lupranol® 2047								10	
	Polyacrylat Nr. 2 (Tab. 1)		5	10	15	20				
	Polyacrylat Nr. 4 (Tab. 1)						5	10	15	20
15	Lupragen N 201	0,1	0,1	0,1			0,1			0,3
	Lupragen N 206	0,04	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1
			4	4	5	5	4	5	5	5
	Tegostab® B 4900	0,95	0,9	0,9	0,9	0,5	0,9	0,5	0,5	0,5
			5	5	5		5		0	
	Kosmos 29	0,24	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	
			4			5		2	5	
20	Wasser	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
	Isocyanat-Kom- ponente									
	Lupranat® T 80 A	39,8	42, 0	43, 1	44, 1	45, 2	43, 1	45, 2	47, 2	49, 8
25										
	Index	115	115	115	115	115	115	115	115	115
	Dichte (kg/m³) nach DIN EN ISO 845	32,5	32, 6	35, 5	34, 6	39, 0	36, 4	36, 0	34, 5	34, 3
30	Zugfestigkeit (kPa) (nach DIN 53571)	79	79	79	77	84	85	86	92	69
	Dehnung (%) (nach DIN 53571)	100	117	117	116	117	112	111	91	69
35	Stauchhärte (kPa) bei 40% (nach DIN EN ISO 3386)	5,6	4,8	4,5	4,4	4,7	5,6	4,8	5,3	6,2

Im Vergleich zu einem mit Filler-Polyol formulierten Standardsy-
stem (Beispiel 8) werden bei den erfindungsgsmäßen Schaumstoffen
bei vergleichbaren Dichten verbesserte Zugfestigkeiten und Deh-
nungen erhalten. Die Stauchhärte der Schäume bewegt sich dabei
auf vergleichbar hohem Niveau.

Definition der Einsatzstoffe:

5	Lupranol® 2091:	Polyoxypropylen-polyoxyethylentriol, Hydroxylzahl 28 mg KOH/g
	Lupranol® 2047:	Polyoxypropylen-polyoxyethylentriol, Hydroxylzahl 42 mg KOH/g
10	Lupranol® 2080:	Polyoxypropylen-polyoxyethylentriol, Hydroxylzahl 48 mg KOH/g
	Lupranol® 4700:	Graft-Polyetherpolyol, Basis Acrylnitril/ Styrol, Hydroxylzahl 29 mg KOH/g, Feststoff- gehalt: 40 %, Viskosität 5000 mPas (25 °C)
15	Lupranat® T 80:	Toluylendiisocyanat, Isomerengemisch, NCO- Gehalt = 48 Gew.%
20	Lupranat® VP 9288:	Modifiziertes MDI-Polyisocyanat, NCO-Gehalt = 28 Gew.-%, Viskosität 70 mPas (25°C)
	Lupragen® N 201:	Diazabicyclooctan, 33%ig in Dipropylen- glykol
25	Lupragen® N 206:	Bis(N,N-Dimethylaminoethyl)ether, 70%ig in Dipropylenglykol
	Tegostab® B 8728:	Stabilisator, Th. Goldschmidt
30	Tegostab® B 4900:	Silikonstabilisator, Th. Goldschmidt
	Kosmos® 29:	Zinn(II)-octoat, Th. Goldschmidt.
35	Texacat® ZF 24:	Bis(N,N-dimethylaminoethyl)ether, 23%ig in Dipropylen-glykol, Texaco
	DBTL:	Dibutylzinn-dilaurat.

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen mit
5 einer Dichte von unter 100 g/l, durch Umsetzung von
 - a) Polyisocyanaten mit
 - b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen
10 reaktiven Wasserstoffatomen,
dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanate a) aromatische
Di- oder Polyisocyanate sind und die Verbindungen mit minde-
stens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen
15 b) mindestens ein Acrylatpolyol enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Acrylatpolyole ein mittleres Molekulargewicht M_n von maximal
20 12000 g/mol aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Acrylatpolyole ein mittleres Molekulargewicht M_n von maximal
8000 g/mol aufweisen.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Acrylatpolyole ein mittleres Molekulargewicht M_n von maximal
6000 g/mol aufweisen.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
30 Acrylatpolyole durch Polymerisation von hydroxyfunktionali-
sierten (Meth)acrylaten hergestellt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Acrylatpolyole durch Copolymerisation von hydroxyfunktionali-
35 sierten (Meth)acrylaten mit nicht hydroxyfunktionellen, ole-
finische Doppelbindungen enthaltenden Monomeren hergestellt
werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
40 Acrylatpolyole durch Copolymerisation von hydroxyfunktiona-
lisierten (Meth)acrylaten mit Ethen, Propen, Buten, Isobuten,
Diisobuten, Acrylnitril, Acrylamid, Acrolein, Styrol, Methyl-
styrol, Divinylbenzol, Maleinsäureanhydrid, Vinylester von
Carbonsäuren oder ungesättigten Carbonsäuren, wie zum Bei-
45 spiel Maleinsäure, Fumarsäure oder Crotonsäure oder deren
Derivaten, hergestellt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylatpolyole durch Copolymerisation von hydroxyfunktionalisierten (Meth)acrylaten mit nicht hydroxylfunktionellen (Meth)acrylaten hergestellt werden.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylatpolyole durch Polymerisation von C1-bis C8-Hydroxyalkyl(meth)acrylaten hergestellt werden.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylatpolyole durch Copolymerisation von C1-bis C8-Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Alkyl(meth)acrylaten mit C1 bis C10 Alkylgruppen hergestellt werden.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens ein Acrylatpolyol und mindestens einen Polyetheralkohol oder Polyesteralkohol enthalten.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Acrylatpolyole in einer Menge von 0.1 - 50 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b), eingesetzt werden.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Acrylatpolyole in einer Menge von 0.5 - 40 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b), eingesetzt werden.
- 30 14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylatpolyole in einer Menge von 1 - 30 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b), eingesetzt werden.
- 35 15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyisocyanate a) Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat, Phenylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Tolidindiisocyanat, oder Gemische der genannten Isocyanate eingesetzt werden.
- 40 45

15

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanate a) durch Einbau von Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretidion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Oxadiazintrion- oder Iminooxadiazindion-Strukturen modifiziert wurden.

5

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanate a) durch Einbau von Urethan-, Allophanat-, Uretidion-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Biuret- oder Isocyanurat-Strukturen modifiziert wurden.

10

18. Polyurethan-Schaumstoff, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 17.

15 19. Polyolmischung zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen, enthaltend mindestens ein Acrylatpolyol und mindestens einen Polyetheralkohol oder einen Polyesteralkohol.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/02132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/40 C08G18/62 C08G18/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH 426 252 A (BASF AG) 15 December 1966 (1966-12-15) examples 1-20 ---	1-19
X	DE 19 15 681 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 8 October 1970 (1970-10-08) page 14, line 11-16; examples 11-15 ---	1-7, 9, 11-19
X	EP 0 704 474 A (AIR PROD & CHEM ; NIPPON NYUKAZAI CO LTD (JP)) 3 April 1996 (1996-04-03) example 3; tables 1-3 ---	1-19
X	DE 22 45 710 A (AIR PROD & CHEM) 3 May 1973 (1973-05-03) cited in the application example 5 ---	1-7, 9, 11-19
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June 2002

Date of mailing of the international search report

05/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/02132

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 44028 A (ICI PLC) 8 October 1998 (1998-10-08) page 3, line 16-28; examples 1,2 ---	1-7, 9, 15-18
X.	US 3 284 415 A (HORVATH JACK W) 8 November 1966 (1966-11-08) cited in the application column 2, line 37-46; claim 1; examples 1-7 -----	1-10, 15-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/02132

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH 426252	A	15-12-1966	BE 634494 A FR 1368371 A GB 1042478 A NL 294871 A US 3314901 A	31-07-1964 14-09-1966 18-04-1967
DE 1915681	A	08-10-1970	DE 1915681 A1 BE 748084 A1 CH 537967 A DK 129585 B ES 377943 A1 FR 2040129 A5 GB 1276263 A NL 7004202 A SE 368214 B US 3655589 A	08-10-1970 31-08-1970 15-06-1973 28-10-1974 16-06-1972 15-01-1971 01-06-1972 29-09-1970 24-06-1974 11-04-1972
EP 0704474	A	03-04-1996	CN 1121085 A ,B JP 6336513 A US 5668187 A EP 0704474 A1	24-04-1996 06-12-1994 16-09-1997 03-04-1996
DE 2245710	A	03-05-1973	DE 2245710 A1 GB 1378929 A JP 48051985 A JP 55008523 B US 3770810 A	03-05-1973 27-12-1974 21-07-1973 04-03-1980 06-11-1973
WO 9844028	A	08-10-1998	WO 9844028 A1 AU 7331898 A BR 9808111 A DE 69801567 D1 EP 0971976 A1 JP 2001516393 T NO 994773 A CN 1258306 T US 5990184 A	08-10-1998 22-10-1998 08-03-2000 11-10-2001 19-01-2000 25-09-2001 30-11-1999 28-06-2000 23-11-1999
US 3284415	A	08-11-1966	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02132

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/40 C08G18/62 C08G18/76

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikations- und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche wurde eine elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CH 426 252 A (BASF AG) 15. Dezember 1966 (1966-12-15) Beispiele 1-20	1-19
X	DE 19 15 681 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 8. Oktober 1970 (1970-10-08) Seite 14, Zeile 11-16; Beispiele 11-15	1-7, 9, 11-19
X	EP 0 704 474 A (AIR PROD & CHEM ; NIPPON NYUKAZAI CO LTD (JP)) 3. April 1996 (1996-04-03) Beispiel 3; Tabellen 1-3	1-19
X	DE 22 45 710 A (AIR PROD & CHEM) 3. Mai 1973 (1973-05-03) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 5	1-7, 9, 11-19
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Juni 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/07/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 44028 A (ICI PLC) 8. Oktober 1998 (1998-10-08) Seite 3, Zeile 16-28; Beispiele 1,2 ---	1-7,9, 15-18
X	US 3 284 415 A (HORVATH JACK W) 8. November 1966 (1966-11-08) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 37-46; Anspruch 1; Beispiele 1-7 -----	1-10, 15-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02132

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH 426252	A	15-12-1966	BE 634494 A
		FR 1368371 A	31-07-1964
		GB 1042478 A	14-09-1966
		NL 294871 A	
		US 3314901 A	18-04-1967
DE 1915681	A	08-10-1970	DE 1915681 A1
		BE 748084 A1	31-08-1970
		CH 537967 A	15-06-1973
		DK 129585 B	28-10-1974
		ES 377943 A1	16-06-1972
		FR 2040129 A5	15-01-1971
		GB 1276263 A	01-06-1972
		NL 7004202 A	29-09-1970
		SE 368214 B	24-06-1974
		US 3655589 A	11-04-1972
EP 0704474	A	03-04-1996	CN 1121085 A ,B
		JP 6336513 A	06-12-1994
		US 5668187 A	16-09-1997
		EP 0704474 A1	03-04-1996
DE 2245710	A	03-05-1973	DE 2245710 A1
		GB 1378929 A	27-12-1974
		JP 48051985 A	21-07-1973
		JP 55008523 B	04-03-1980
		US 3770810 A	06-11-1973
WO 9844028	A	08-10-1998	WO 9844028 A1
		AU 7331898 A	22-10-1998
		BR 9808111 A	08-03-2000
		DE 69801567 D1	11-10-2001
		EP 0971976 A1	19-01-2000
		JP 2001516393 T	25-09-2001
		NO 994773 A	30-11-1999
		CN 1258306 T	28-06-2000
		US 5990184 A	23-11-1999
US 3284415	A	08-11-1966	KEINE